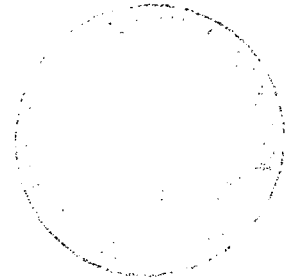


30-0176/001

~~VII 68-2~~

INSTITUT FÜR BAUSTOFFKUNDE UND STAHLBETONBAU  
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG  
DIREKTOREN: PROF. DR.-ING. K. KORDINA – PROF. DR.-ING. G. REHM

Abschlußbericht



Forschungsauftrag:

Korrosionsverhalten verzinkter Stähle  
in Zementmörtel und Beton

*von  
H. Lämmke*

## Inhalt

1. Einleitung  
Zielsetzung bei der Anwendung verzinkter Stähle im Beton
2. Verhalten verzinkter Stähle im Beton
  - 2.1 Ausziehversuche
  - 2.2 Korrosionsversuche
3. Grundlegende Untersuchungen über den Korrosionsmechanismus von Zinkmetall und Zinkschichten in Zementmörtel und Beton
  - 3.1 Chemische Eigenschaften des Zinks im Hinblick auf Korrosionsvorgänge im Beton
  - 3.2 Verhalten des Zinks gegenüber Natriumhydroxid
  - 3.3 Verhalten des Zinks gegenüber Calciumhydroxid
  - 3.4 Chemische und physikalische Eigenschaften des Calciumhydroxozinkats
  - 3.5 Reaktionen des Calciumhydroxozinkats mit Klinkerphasen des Zementes
    - 3.5.1 Einfluß auf die Zementerhärtung
  - 3.6 Einfluß von Chromaten auf die Reaktion zwischen Zink und Calciumhydroxid
    - 3.6.1 Vorkommen und Verhalten von Chromaten im Zement
4. Verhalten verzinkter Stähle im Beton
  - 4.1 Einfluß der Zementart
  - 4.2 Versuchsergebnisse

4.3    Schutzwirkung des Zinks gegenüber chloridhaltigem Beton

5.    Schlußbetrachtungen

6.    Schrifttum

## 1. Einleitung

### Zielsetzung bei der Anwendung verzinkter Stähle im Beton

Der Korrosionsschutz der Stahlbewehrung im Beton wird in der Regel durch die alkalischen Reaktionsprodukte der Zementhydratation sichergestellt. In Sonderfällen ist dieser Schutz nicht ausreichend gewährleistet, z.B. bei Zementen, die während der Hydratation nur geringe Mengen Calciumhydroxid bilden (Tonerdezemente), bei schneller Neutralisierung des gebildeten Calciumhydroxids durch Kohlendioxid der Luft (Gas- und Schaumbeton, Leichtbeton mit porigem Gefüge, geringe Betonüberdeckung der Bewehrung, Rißbildung im Beton). Der durch die Alkalität des Zementsteins bedingte Korrosionsschutz reicht auch dann nicht aus, wenn korrosionsfördernde Stoffe wie z.B. Chloride (Meerwasser, Streusalze) oder schwefelhaltige Verbindungen (Rauchgas, Industriegase) auf Beton einwirken. Auch wenn Betonstähle aus bautechnischen Gründen am Bauwerk längere Zeit ohne Betonumhüllung verbleiben (Anschlußbewehrung, Spannbeton mit nachträglichem Verbund), ist die Korrosionsgefährdung zu berücksichtigen. In diesen Fällen wird die Verzinkung der Betonstähle als zusätzliche Korrosionsschutzmaßnahme in Betracht gezogen.

Der Gedanke, durch Verzinken von Betonstählen einen zusätzlichen Korrosionsschutz der Bewehrung zu erzielen, ist nicht neu. Verzinkte Betonstähle werden - besonders im Ausland - bereits vielfach angewendet, ohne daß das Verhalten des Zinks im Beton geklärt ist. Als ausgesprochen amphoteres Metall hat Zink die Eigenschaft, nicht nur von Säuren gelöst zu werden, sondern auch mit Alkalien unter Bildung von Zinkaten zu reagieren. Diese Möglichkeit des chemischen Angriffs ist im Beton gegeben.

Angesichts der Tendenz, auch in Deutschland in größerem Umfang verzinkte Betonstähle und Verbundkonstruktionen aus verzinktem Stahlblech und Beton anzuwenden, ergibt sich die Notwendigkeit, das Verhalten des Zinks gegenüber den alkalischen Bestandteilen des Zementsteins grundlegend zu klären, um eine sichere Beurteilung der praktischen Bewährung dieser Sonderbauweisen abgeben zu können.

## 2. Verhalten verzinkter Stähle im Beton

Über das Verhalten verzinkter Stähle im Beton liegen bisher eine Anzahl von Veröffentlichungen vor, bei denen zwei Hauptrichtungen vorherrschen: Untersuchung der Haftfestigkeit verzinkter Stähle im Beton durch Ausziehversuche und Beurteilung des Korrosionsverhaltens von Zink- oder verzinkten Blechen nach Einbettung in Zementmörtel.

### 2.1 Ausziehversuche

Ausziehversuche an verzinkten Stählen wurden bereits vor 50 Jahren durchgeführt und in der Folgezeit häufig wiederholt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind widersprüchlich. In Tabelle 1 wird eine Übersicht über die Ergebnisse aus 8 Veröffentlichungen gegeben.

T a b e l l e 1

Literaturergebnisse von Ausziehversuchen an verzinkten Stählen

Autoren	Proben- zahl	Probenalter	Ergebnisse Haftfestigkeit verzinkter Stähle im Vergleich zu unverzinkten Stählen
SLATER u.a. 1920	28	28 Tage 6 Monate	vermindert
SCHMEER 1920	50	28 Tage 3, 12 Monate	verbessert
BRODBECK 1954	24	28 Tage 3, 12 Monate	verbessert
ROBINSON 1956	12	20 Tage 1 Monat	vermindert
CENTRE EXPERIMENTAL DE RECHERCHES ET D'ETUDES DU BÂTIMENT 1959	9	-	gegenüber ungerostetem Stahl verbessert gegenüber verrostetem Stahl etwa gleich
BIRD 1962	-	-	vermindert
BRESLER u.a. 1964	40	20, 28 Tage	gleich oder verbessert
GUKILD u.a. 1965	30	28 Tage	vermindert

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist die Ermittlung der Haftfestigkeit von Stählen in Beton kein allgemein brauchbares Verfahren, die Eignung verzinkter Betonstähle zu beurteilen. Abgesehen davon, daß bereits die technische Anordnung der Ausziehversuche bei den verschiedenen Autoren unterschiedlich ist und einen direkten Vergleich der Ergebnisse untereinander erschwert, hat man bei diesen mehr praxisnah gestalteten Versuchen die korrosionschemischen Verhältnisse unzureichend berücksichtigt. Das Korrosionsverhalten von Zinkschichten in Beton ist von Faktoren abhängig, die nach ihrer Art und Bedeutung nicht erkannt wurden. Hier ist in erster Linie an eine möglicherweise inhibierende Wirkung akzessorischer Zementbestandteile und den Einfluß der Klinkerzusammensetzung des Zementes zu denken.

## 2.2 Korrosionsversuche

Aus Arbeiten von WIEDERHOLT u.a. ergibt sich, daß durch Einwirkung von Beton auf Zink eine dünne gleichmäßig verteilte Schicht aus Korrosionsprodukten gebildet wird, deren Art nicht näher untersucht wurde. Ebenso wurde beobachtet, daß diese Schicht offenbar passivierend wirkt, da ein Einfluß der Versuchsdauer nicht zu erkennen war.

Untersuchungen von LIEBER u.a. befassen sich in erster Linie mit dem Verhalten der Metalle gegenüber chloridhaltigen Mörteln. Die Nullversuche könnten gewissen Aufschluß über das Verhalten des Zinks gegenüber Zementmörtel geben. Es werden für Zink und verzinktes Eisen Gewichtszunahmen von ca.  $1 \text{ mg/cm}^2$  mitgeteilt.

## 3. Grundlegende Untersuchungen über den Korrosionsmechanismus von Zinkmetall und Zinkschichten in Zementmörtel und Beton

### 3.1 Chemische Eigenschaften des Zinks im Hinblick auf Korrosionsvorgänge im Beton

Das Korrosionsverhalten des Zinks ist durch den amphoteren Charakter des Metalls und durch seine Fähigkeit zur Ausbildung passivierender Schutzschichten gekennzeichnet.

Die amphoteren Eigenschaften des Zinks sind durch die folgende graphische Darstellung (Abb. 1) gekennzeichnet.

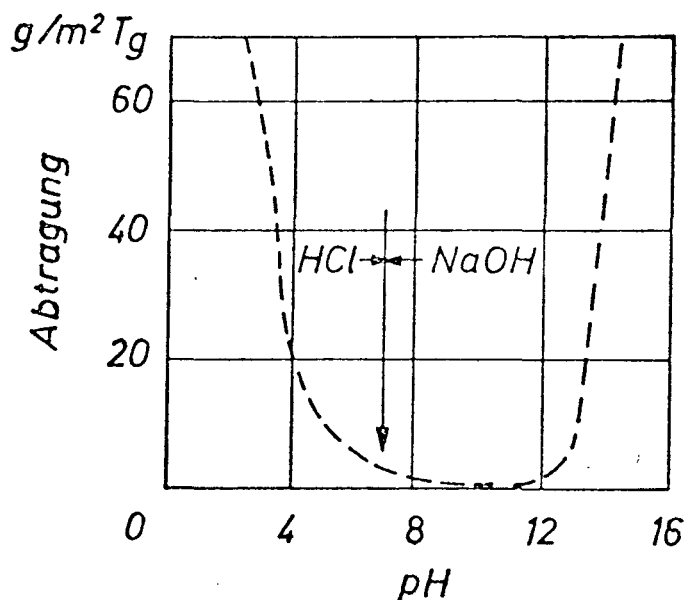


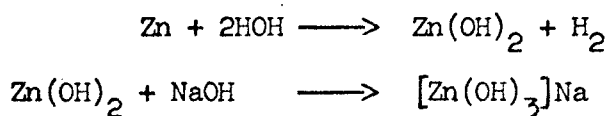
Abb. 1 Angriff von Salzsäure und Natronlauge auf Zink in Abhängigkeit vom pH-Wert nach Angaben von ROETHELLI u.a.

Die in Abbildung 1 dargestellten Zusammenhänge lassen erkennen, daß Zink im pH-Bereich 7 - 12,5, der nahezu exakt mit den pH-Werten des karbonatisierten, des erhärteten und des Frischbetons übereinstimmt, seine höchste Beständigkeit besitzt, soweit es sich um die allgemeine abtragende Korrosion durch Einwirkung von  $\text{H}^+$  oder  $\text{OH}^-$ -Ionen handelt. Bei der Beurteilung der Beständigkeit des Zinks im Beton muß man sich jedoch darüber klar sein, daß das in Abb. 1 dargestellte Verhalten des Zinks gegenüber reinen Säuren und Laugen nicht auf die Verhältnisse im alkalischen Zementstein übertragen werden kann. Zwar überschreitet die Alkalität des Zementleims oder Zementsteins den kritischen Grenzwert von pH 12,5 nur unwesentlich, doch liegen im hydratisierten Zement eine Vielzahl von Verbindungen vor, deren Einwirkung auf Zink bisher nicht näher untersucht wurde.

Das Korrosionsverhalten im sauren Bereich interessiert im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen nicht. Dagegen ist der Mechanismus der Korrosion im alkalischen Bereich eingehender zu beleuchten.

Die Auflösung in Laugen beruht auf der Fähigkeit des Zinks, in starken Laugen unter Bildung von Alkalizinkaten und Wasserstoff in Lösung zu gehen. Eingehende Untersuchungen über Zinkate wurden von SCHOLDER u.a. angestellt. Demnach zeigen Zink und Zinkhydroxid gegenüber Laugen ein kompliziertes Verhalten. Es werden eine Anzahl verschiedener löslicher Natriumzinkate beschrieben, die ihrerseits wieder verschiedene Mischkristalle mit Zinkhydroxid und Natriumhydroxid bilden, von denen außerdem verschiedene Hydratstufen erkannt wurden. Weiterhin wurden aus den Natriumzinkaten jeweils zwei verschiedene unlösliche Strontium- und Bariumzinkate hergestellt. Die analoge Calciumverbindung ließ sich nicht gewinnen. Die Auflösung des Zinkmetalls in Natronlauge wurde geklärt. Es erfolgt intermediär die Bildung von Zinkhydroxid, das sich anschließend zu Zinkat umsetzt. Nur der erste Reaktionsschritt ist von Wasserstoffentwicklung begleitet. Die Zinkatbildung verläuft ohne Wasserstoffabgabe.

Reaktionsschema:



Kennzeichnend für die Untersuchungen von SCHOLDER ist, daß sämtliche Reaktionen nur in hochkonzentrierten Laugen unter Erwärmen vor sich gehen. Die Versuche wurden in Metallgeräten ausgeführt, da Glas gegen die hochkonzentrierten Laugen nicht mehr ausreichend beständig war. Analoge Verhältnisse sind im Beton nicht zu erwarten, zur Klärung wurden Versuche an Zinkblechen unter Verhältnissen, wie sie im Beton auftreten können, durchgeführt.

### 3.2 Verhalten des Zinks gegenüber Natriumhydroxid

Die maximalen Alkalikonzentrationen in Normzementen überschreiten selten 1 % ausgedrückt als Äquivalent  $\text{Na}_2\text{O}$ . Unter dieser Überlegung wurden 3 Zinkbleche in den Abmessungen ca.  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  in 1 Liter 1%ige Natronlauge eingelegt, deren pH-Wert 12,8 betrug. Eine Vergleichsprobe wurde in 1 Liter destilliertem Wasser gelagert. Die Proben wurden 28 Tage bei Zimmertemperatur in Kunststoffbehältern verschlossen



aufbewahrt. Anschließend zeigten die Metallproben keine visuell erkennbaren Veränderungen gegenüber unbehandelten Proben. Der Zinkgehalt der Lösungen wurde untersucht. Es wurde das mikroanalytische Bestimmungsverfahren von RÂY mit Chinaldinsäure angewendet. Dabei konnte in den Lösungen kein Zink bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Nachweisgrenze des Verfahrens von RÂY ist festzustellen, daß der Zinkgehalt der Lösungen unter 2,5 ppm liegt.

Die orientierenden Versuche bestätigen, daß eine Auflösung des Zinks durch Natronlauge in Konzentrationen, wie sie im Beton auftreten können, nicht erfolgt. Die Ergebnisse stehen auch in Einklang mit Angaben der Literatur, wonach Zinkatbildung und Wasserstoffentwicklung erst bei wesentlich höheren Laugenkonzentrationen zu erwarten sind.

### 3.3 Verhalten des Zinks gegenüber Calciumhydroxid

Die in den Abschnitten 3.1 und 3.2 geschilderten Zusammenhänge beziehen sich ausschließlich auf die Bildung löslicher Alkalizinkate unter der Einwirkung starker Laugen. In dieser Hinsicht ist bei verzinkten Betonstählen eine abtragende Korrosion der Zinkschicht nicht zu erwarten, da allgemein die Konzentration an Alkalihydroxiden im Beton hierfür nicht ausreicht. In höherer Menge liegt im Beton dagegen Calciumhydroxid als Folgeprodukt der Hydratation vor. Die Löslichkeit des Calciumhydroxids ist bei 20° C mit 0,1 % so gering, daß die Einstellung eines höheren pH-Wertes als in 1 %iger Natronlauge nicht zu erwarten ist. Eine gesättigte  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung zeigt bei 20° C einen pH-Wert von 12,6.

Nachdem die Reaktion zwischen Zink und Calciumhydroxid als wesentlich für die Beständigkeit des Zinks in Zementstein erkannt wurde, wurde diese Reaktion eingehend untersucht. Dazu wurden Bleche aus Reinzink, feuerverzinkte und galvanisch verzinkte Stahlbleche sowie Reinzinkpulver in gesättigte Calciumhydroxidlösungen und wäßrige Suspensionen von Portlandzement eingelagert. In allen Fällen war eine chemische Reaktion durch Entstehen von Korrosionsprodukten an der Metalloberfläche oder durch Gasentwicklung zu erkennen. In Zementsuspensionen setzte die Reaktion

erst nach 15 - 30 Minuten ein, nachdem sich durch beginnende Hydratation eine ausreichende Menge Calciumhydroxid aus den Klinkermineralien gebildet hatte. Die Gasentwicklung war, besonders bei der Anwendung von Zinkstaub, so lebhaft, daß Gasproben aufgefangen und durch Verbrennung als Wasserstoff identifiziert werden konnten. An den Blechen war die Reaktion innerhalb weniger Tage soweit abgeschlossen, daß eine Gasentwicklung nicht mehr beobachtet werden konnte. Bei Zinkpulver konnte die Reaktion in Calciumhydroxidlösung unter ständigem Rühren auf etwa 2 Wochen ausgedehnt werden, bevor die Wasserstoffentwicklung völlig zum Stillstand kam.

Die augenscheinliche Beurteilung der Korrosionsprodukte erfolgte an den Blechproben. Es zeigte sich, daß sämtliche Proben gleichartig mit einer grauen Schicht eines kristallinen Reaktionsproduktes überzogen waren. Bereits augenscheinlich konnten einzelne rhombisch erscheinende Kristalle sowie sternförmige Verwachsungen festgestellt werden (Abb. 2).

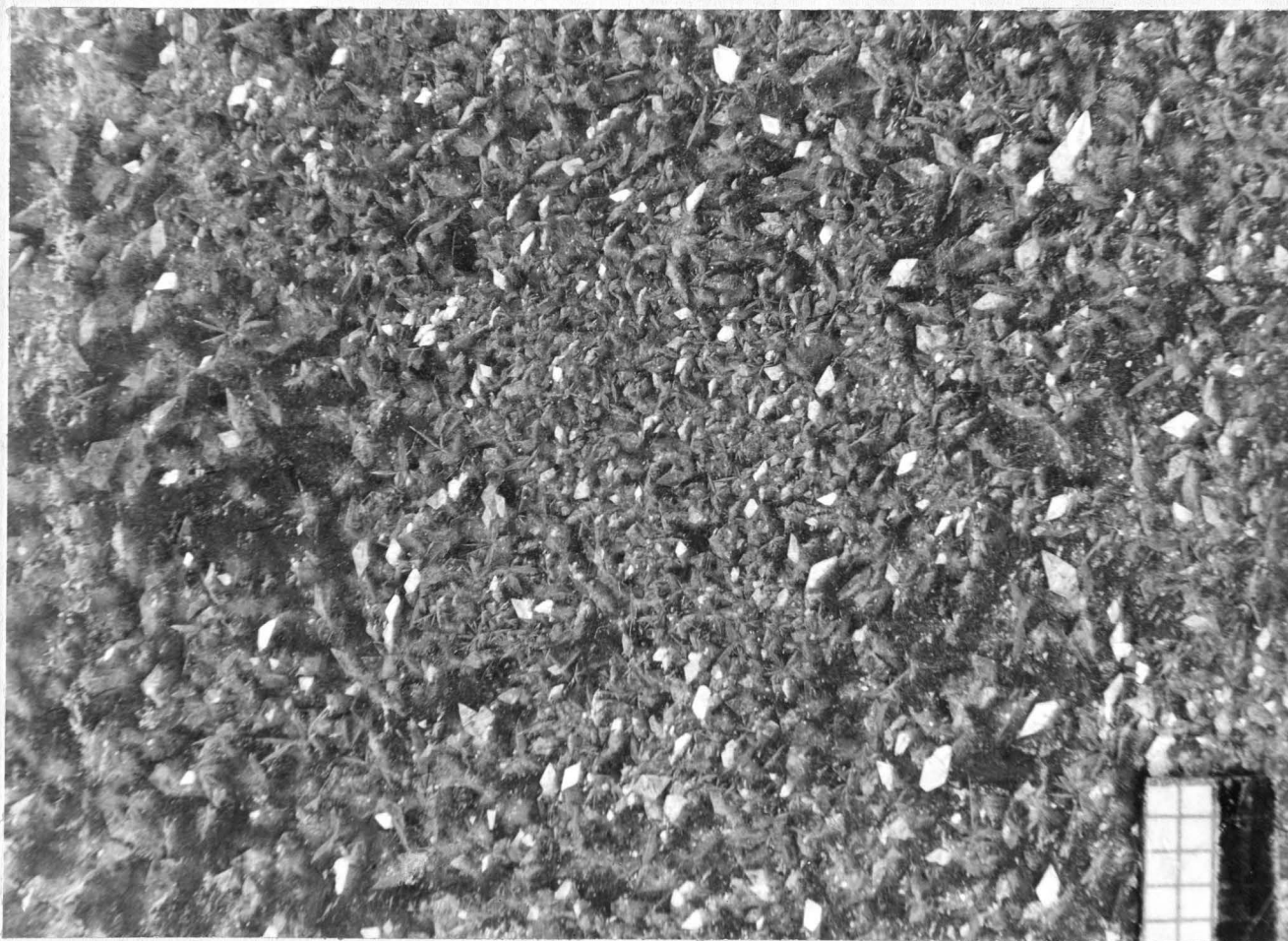


Abb. 2      Zinkoberfläche mit Korrosionsprodukten

Die Kristalle wurden von der Zinkoberfläche abgeschabt. Dabei wurde ein reinweißes Pulver erhalten. Die ursprünglich graue Farbe war offenbar auf durchscheinendes Zinkmetall zurückzuführen. Bei mikroskopischer Betrachtung konnten durchscheinende Rhomben mit typischen Wachstumsformen erkannt werden (Abb. 3 und 4).

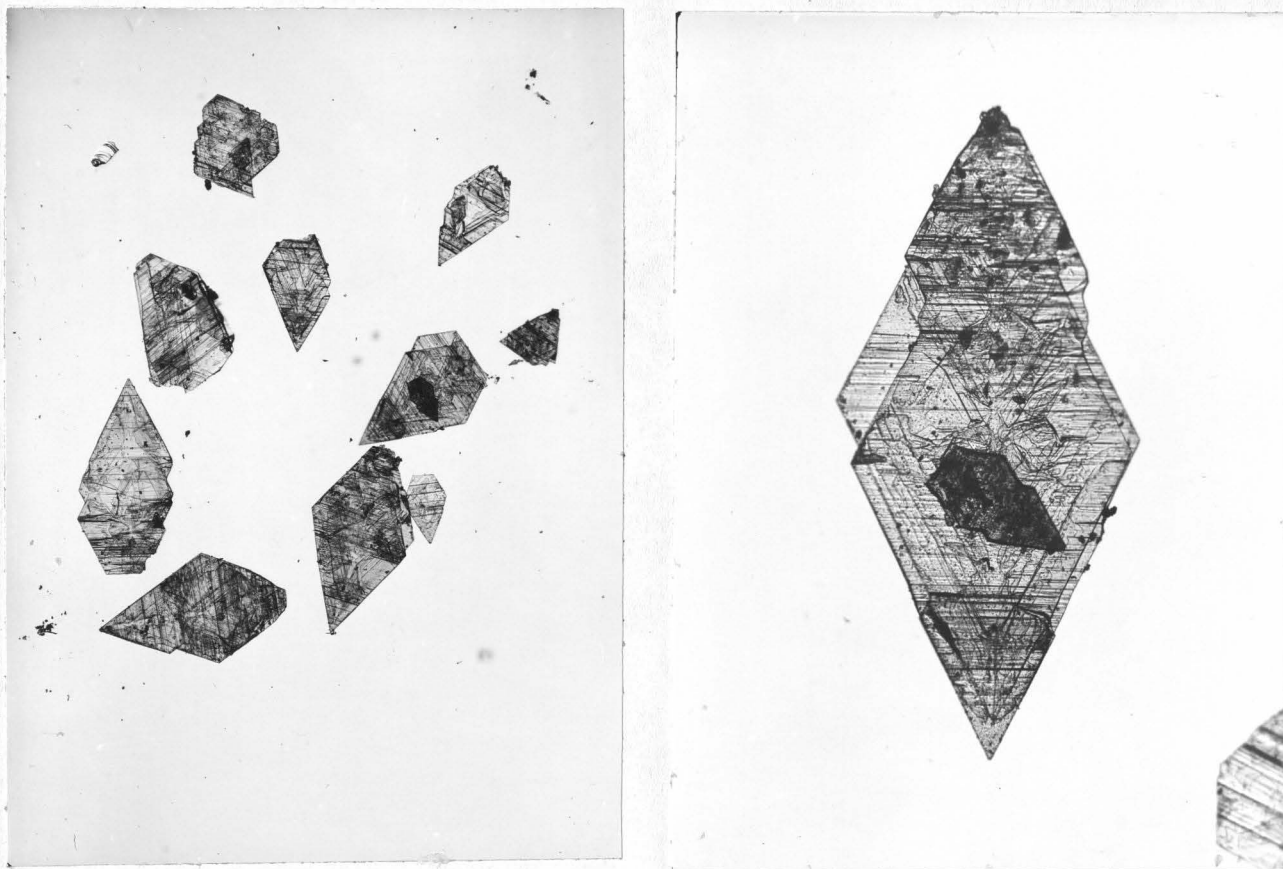


Abb. 3 und 4    Korrosionsprodukte an Zinkblech  
nach Einwirkung von Calciumhydroxid

Bei der mechanischen Entfernung der Korrosionsprodukte wurde die metallische Oberfläche nicht freigelegt. Es verblieb ein geringer Rest der Korrosionsprodukte festhaftend am Metall. Wurden derartige Bleche nochmals der Einwirkung einer Calciumhydroxidlösung ausgesetzt, war eine erneute Reaktion nicht festzustellen. Weder eine Gasentwicklung noch die Ablagerung weiterer Reaktionsprodukte an der Metalloberfläche waren zu beobachten. Offenbar wirkt der Überzug aus Reaktionsprodukten passivierend.

Damit erklärt sich auch die Tatsache, daß an Zinkblechen wie auch an Zinkpulver auch bei ausreichendem Angebot an Calciumhydroxid die Reaktion zum Stillstand kommt, bevor alles metallische Zink umgesetzt ist.

Die Reaktionsprodukte wurden weiterhin chemisch untersucht. Die wäßrige Aufschlämmung reagierte neutral und zeigte einen pH-Wert von 7. Bei der kleinen Probemenge konnte sich die chemische Analyse nur auf die Bestimmung von  $\text{CO}_2$ , Zn und Ca in einer Simultanbestimmung beschränken, wodurch mit gewissen Fehlern zu rechnen war. Die Probe war frei von Kohlendioxid oder Karbonaten und enthielt

49,13 % ZnO

19,74 % CaO

Weiterhin wurden Röntgenbeugungsdiagramme der reinen Substanz und der korrodierten Zinkblechoberflächen aufgenommen. Es ergaben sich gleiche Diagramme, die lediglich im Untergrund Schwankungen, verursacht durch unterschiedliche spurenweise Verunreinigungen, an Hydroxiden und Carbonaten des Zinks und Calciums zeigten. Die Daten des Röntgenbeugungsdiagrammes (Kupfer  $K_\alpha$  Strahlung) der Korrosionsprodukte sind in Tabelle 2 angegeben.

T a b e l l e 2

Röntgenbeugungsdiagramm der Korrosionsprodukte an Zinkblechen  
nach Einwirkung von Calciumhydroxidlösung

Winkel $2\theta$	Intensität	Netzebenenabstand d
14,2	100	6,2369
17,7	14	5,0107
21,5	23	4,1329
22,6	11	3,9342
28,5	100	3,1318
30,9	25	2,8938
36,6	10	2,4551
38,9	10	2,3151
46,6	11	1,9489

Die Intensitäten werden unter Vorbehalt mitgeteilt, da das Präparat, besonders bei den Reflexen  $2\theta = 14,2^\circ$  und  $28,5^\circ$ , deutliche Textureffekte zeigte.

Weiterhin wurden Einkristall-Aufnahmen gemacht. Dabei ergab sich, daß die Verbindung offenbar nicht der rhombischen, sondern einer niederen Symmetrieklasse angehört.

Die Untersuchungsergebnisse führten zu der Folgerung, daß es sich bei der an der Grenzfläche Zink-Calciumhydroxid geschilderten Verbindung um ein Calciumhydroxozinkat handelt.

#### 3.4 Chemische und physikalische Eigenschaften des Calciumhydroxozinkats

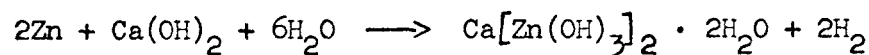
Eine erste Notiz über Calciumhydroxozinkat findet sich bereits 1846 bei BERZELIUS. Er schreibt: "Eine Lösung von Zinkoxid in Ammoniak wird durch Lösungen von Erdalkalimetallen gefällt, die sich das Zinkoxid mit dem Ammoniak teilen". Später beschreibt BERTRAND Darstellung und Eigenschaften des Calciumhydroxozinkates. Er ordnet der Verbindung die Formel  $\text{Zn}_2\text{CaH}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu. Die analytische und berechnete Zusammensetzung gibt er folgendermaßen an:

	Analyse	berechnet
ZnO	53,28	52,59
CaO	18,36	18,18
H <sub>2</sub> O	27,91	29,22
CO <sub>2</sub>	0,48	-

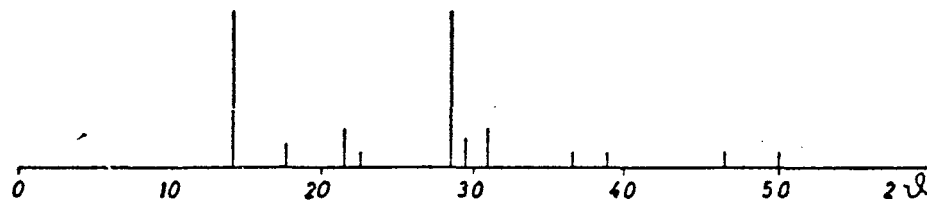
Trotz verschiedener Versuche gelang es jedoch nicht, nach den Angaben von BERTRAND Calciumhydroxozinkat herzustellen. Auch SCHOLDER berichtet, daß die Vorschrift von BERTRAND nicht zum Ziele führt. Von HEISE u.a. wird später auf die technische Bedeutung des Calciumhydroxozinkates bei der Regenerierung von elektrochemischen Elementen hingewiesen. Ausführlicher beschäftigen sich BREUNING und LIEBER mit der Verbindung. Sie ist außerdem Gegenstand von 2 Patenten. Die Darstellung des Calciumhydroxozinkates gelingt nach Angaben von BREUNING durch Reaktion wäßriger Lösungen



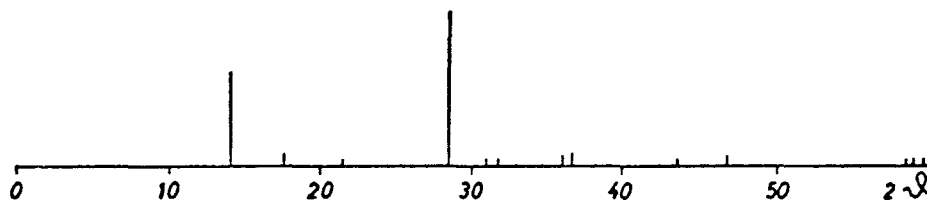
von Calciumhydroxid und Zinkchlorid, ein Verfahren, das wegen der geringen Löslichkeit des Calciumhydroxids nur zu geringen Ausbeuten führt. Nach DBP Nr. 1196 627 kann die technische Darstellung auch direkt aus Zinkoxid und Calciumhydroxid in wäßriger Suspension erfolgen. Dieses Verfahren wurde wiederholt und zur Darstellung des Calciumhydroxozinkates herangezogen. Das Röntgenbeugungsdiagramm der so gewonnenen Substanz zeigte weitgehende Übereinstimmung mit dem Beugungsdiagramm der Korrosionsprodukte. Weitere Angaben über die Verbindung finden sich in der Arbeit von LIEBER. Die dort angegebenen fünf stärksten Linien des Röntgenbeugungsdiagrammes stimmen ebenfalls mit dem Diagramm der Korrosionsprodukte überein. Nach vorherrschender Auffassung ist das Calciumhydroxozinkat heute als Komplex  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]_2$  oder  $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu schreiben. Die theoretische Zusammensetzung ist 52,70 % ZnO, 18,15 % CaO, 26,15 %  $\text{H}_2\text{O}$ . LIEBER gibt für das Calciumzinkat entsprechende analytische Zusammensetzung an. Durch vergleichende analytische, mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen kann es daher als gesichert gelten, daß bei der Einwirkung von Calciumhydroxid auf Zinkmetall Calciumhydroxozinkat gebildet wird. In Abbildung 5 ist eine vergleichende graphische Darstellung der röntgenographischen Daten des Calciumhydroxozinkates der Literatur, eigener Untersuchungen sowie möglicher Begleitstoffe wiedergegeben. Hieraus folgt eindeutig die Identität der neu gebildeten Verbindung. Die Bildung des Calciumzinkates in einer Grenzflächenreaktion des metallischen Zinks war bisher nicht bekannt. Über den Reaktionsmechanismus wurden bisher keine Untersuchungen angestellt. Die Tatsache, daß sowohl Zinkoxid und -hydroxid mit Calciumoxid und -hydroxid reagieren können, legt die Überlegung nahe, daß auch hier primär Zinkhydroxid gebildet wird, das in Folgereaktion zu Calciumhydroxozinkat umgesetzt wird. Die bei der Reaktion beobachtete Wasserstoffentwicklung berechtigt zu dieser Interpretation des Reaktionsablaufes, der formelmäßig folgendermaßen auszudrücken ist:



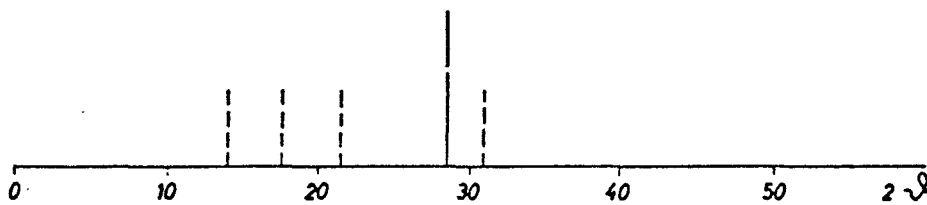
Calciumhydroxozinkat ist an der Luft beständig. Es tritt keine Reaktion mit dem Kohlendioxid der Luft ein. Wasserabspaltung erfolgt erst bei Temperaturen oberhalb  $130^\circ \text{C}$ . Durch vollständige Entwässerung bildet sich ein Gemisch aus Calciumoxid und Zinkoxid. Nach Untersuchungen von SCHWICK u.a. kristallisiert das Calciumhydroxo-



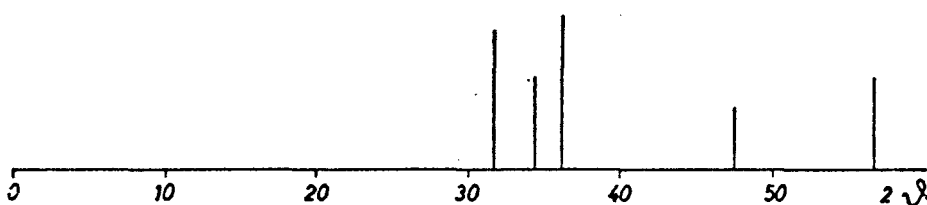
Calciumhydroxozinkat  
aus Zinkstaub



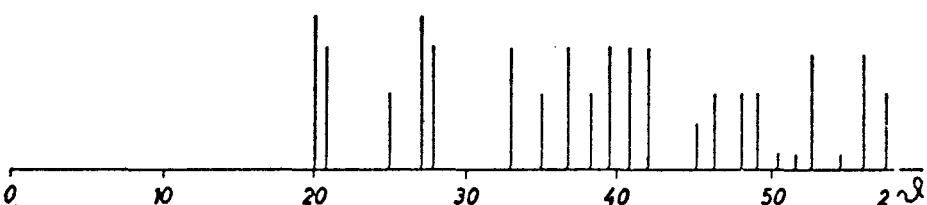
Calciumhydroxozinkat  
nach DBP  
 $\text{Ca} [\text{Zn} (\text{OH})_3]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$



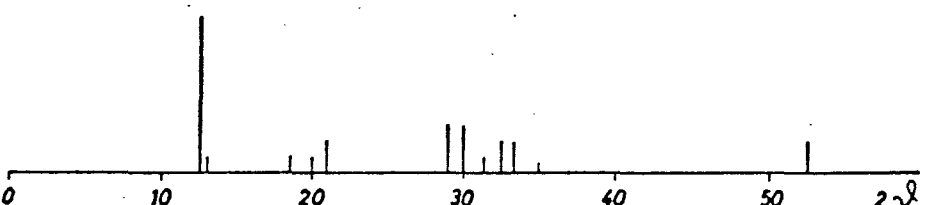
Calciumhydroxozinkat  
nach LIEBER (19)  
(ohne Intensitäten)



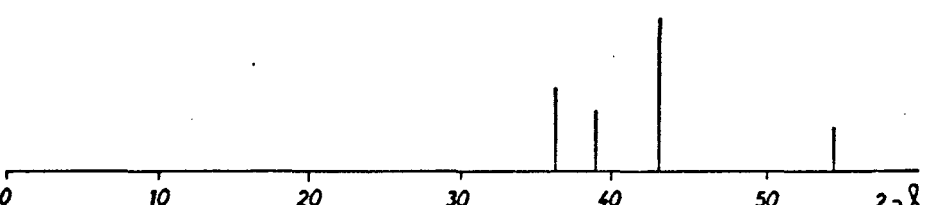
Zinkoxid (Merck)  
 $\text{Zn O}$



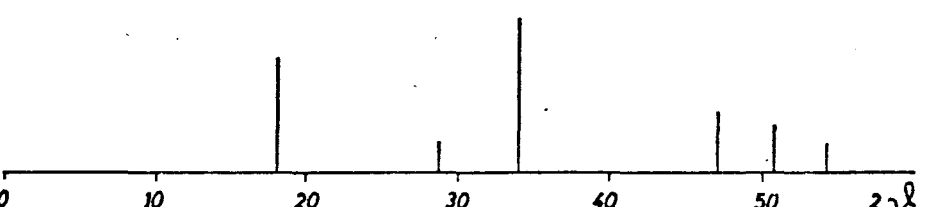
Zinkhydroxid,  $\text{Zn} (\text{OH})_2$   
ASTM 12-479



Zinkhydroxid,  $\text{Zn} (\text{OH})_2$   
ASTM 12-142



Zink,  $\text{Zn}$   
ASTM 4-831



Calciumhydroxid  
 $\text{Ca} (\text{OH})_2$   
ASTM 4-0732

Abb. 5

zinkat monoklin, Raumgruppe  $P 2_1/c$ , Gitterkonstanten  $a = 6,384 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,967 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,759 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 78,08^\circ$ . Die Elementarzelle umfaßt zwei Formeleinheiten. Durch die ermittelten röntgenographischen Daten und die stets gut ausgebildete kristalline Struktur ist das Calciumhydroxozinkat als Reaktionsprodukt leicht zu identifizieren. Durch diese Möglichkeit wurden die weiteren Untersuchungen wesentlich erleichtert.

### 3.5 Reaktionen des Calciumhydroxozinkats mit Klinkerphasen des Zementes

Calciumhydroxozinkat reagiert mit Klinkermineralien des Portlandzementes und wirkt im Anfangsstadium der Erhärtung verzögernd, im späteren Stadium festigkeitssteigernd. Die von KOENNE beschriebene abbindeverzögernde Wirkung des Zinkoxids auf Portlandzement ist durch intermediär gebildetes Calciumzinkat zu erklären. Nach Untersuchungen von LIEBER ist die Verzögerung dadurch zu erklären, daß ein Einbau des Zinks in bestimmte Calciumsilikathydrate erfolgt, wobei deren Morphologie verändert wird. Die eingebaute Menge an Calciumhydroxozinkat ist dabei begrenzt. Es können maximal ca. 20 % Zinkat bezogen auf Tricalciumsilikat eingebaut werden. Eigene Untersuchungen haben die Angaben von LIEBER in vollem Umfang bestätigt. Bei einer Versuchsreihe mit Alit, Dicalciumsilikat, Tricalciumaluminat und Tetra-calciumaluminatferrit wurde bei Zugaben von Calciumhydroxozinkat nur die Hydratation des Alits beeinflusst.

#### 3.5.1 Einfluß auf die Zementerhärtung

Alit bzw.  $C_3S$  sind die wesentlichen Träger der Zementerhärtung. Die Reaktion mit Calciumhydroxozinkat beeinflusst den Ablauf des Erstarrungs- und Erhärtungsvorgangs der Zemente. Die Zugabe von Zinkoxid verzögert den Erstarrungsbeginn der Zemente. Mengen von 0,05 - 0,1 %  $ZnO$  bezogen auf das Zementgewicht bewirken Verzögerungen bis zu mehreren Stunden. Entscheidenden Einfluß haben  $C_3S$ -Gehalt und Mahlfeinheit der Zemente. Je höher der Blaine-Wert, desto geringer ist die Verzögerungsdauer. Die Zusammenhänge sind nach Angaben von LIEBER in Abb. 6 zusammengestellt.



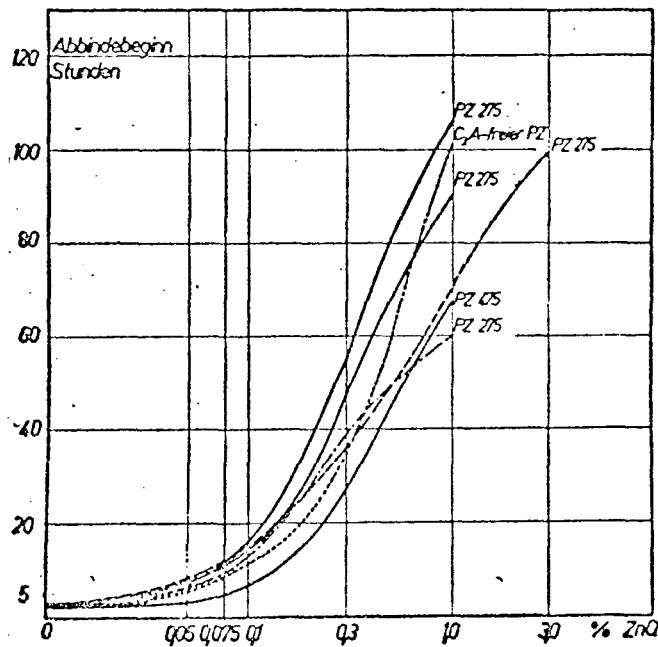


Abb. 6 Erstarrungsbeginn von Zementen in Abhängigkeit vom Zinkoxid-Gehalt nach LIEBER

Es verhält sich offenbar so, daß durch die chemische Umsetzung der Zinkverbindung mit  $C_3S$  die normale Hydratation zunächst blockiert ist. Die Verzögerungsdauer ist daher abhängig 1. von der Menge an zugegebenem Calciumhydroxozinkat, 2. nach dem Massenwirkungsgesetz von der vorhandenen Menge an  $C_3S$ , 3. von der Reaktionsgeschwindigkeit, die ihrerseits in erster Linie von der Temperatur und der spezifischen Oberfläche der Reaktionspartner abhängt.

Nach Umsetzung des Calciumhydroxozinkates setzt die Erhärtung voll ein. Dabei wird die Morphologie der Hydratationsprodukte insoweit verändert, als bevorzugt faserige Hydratationsprodukte ausgebildet werden. Damit ist eine Festigkeitssteigerung gegenüber zinkfreien Zementen verbunden, die von LIEBER auch experimentell bestätigt wurde. Unbeschadet der anfänglichen Verzögerung zeigen entsprechende Zementmörtel gegenüber zinkfreien Proben deutliche Festigkeitszunahme, die teilweise bereits nach 24 Stunden festgestellt und auch im Untersuchungszeitraum von 1 Jahr beibehalten wurde. In dieser Hinsicht unterscheidet sich Calciumhydroxozinkat als Ver-

zögerungsmittel von dem im U.S.A.-Patent 3053 674 beschriebenen Zinkborat-Zinkgluconat-Verzögerer, bei dem eine Festigkeitssteigerung frühestens nach 28 Tagen beobachtet wurde.

### 3.6 Einfluß von Chromaten auf die Reaktion zwischen Zink und Calciumhydroxid

In Untersuchungen von HOFISOY wird bereits angedeutet, daß der Chromatgehalt des Zementes von Bedeutung für die Haftfestigkeit verzinkter Stähle in Beton ist. Dabei wurde für Zemente mit niederem Chromatgehalt eine wesentliche Haftfestigkeitsminderung festgestellt. Chromatzusätze zum Zement verbesserten die Haftfestigkeit. Bei verzinkten, chromatisierten Stählen wurde keine Haftfestigkeitsminderung beobachtet. Es konnte jedoch keine einfache Beziehung zwischen dem Chromatgehalt des Zementes und der Verringerung der Haftfestigkeit sowie des Reaktionsvermögens des Zinküberzuges gefunden werden.

Um den Einfluß der Chromate auf die Bildung des Calciumhydroxozinkates zu untersuchen, wurden Zinkblechproben in den Abmessungen  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  in gesättigte Calciumhydroxidlösung mit Bodenkörper eingelagert, wobei der Chromgehalt der Lösung durch Zugabe von Kaliumchromat in den Grenzen 0, 0,00001, 0,0001, 0,001, 0,005 und 0,05 % Cr variiert wurde. Die Proben wurden über einen Zeitraum von 12 Monaten beobachtet. Dabei zeigte sich, daß die Calciumhydroxozinkatbildung, die in der Blindprobe nach einer Woche vollständig verlaufen war, durch Chromat bereits in Konzentration von 0,00001 % Cr stark behindert wird. Zwar setzte auch hier Zinkatbildung ein, jedoch mit erheblicher Verzögerung und während des Beobachtungszeitraumes nicht vollständig auf der gesamten Zinkoberfläche. Bei einem Chromatgehalt von 0,0001 % Cr war erst nach Wochen und auch hier nur lokal begrenzt auf Flächen, die direkten Kontakt mit dem Calciumhydroxid-Bodenkörper hatten, Zinkatbildung zu beobachten. Der augenscheinliche Befund wurde durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt. Dabei ergaben sich keine Anhaltspunkte für eine Schutzschichtbildung auf dem Zink. Die Bleche waren metallisch blank, das Röntgenbeugungsspektrum zeigte ausschließlich Linien des Zinks, Zinkverbindungen wie etwa Zinkchromat konnten nicht nachgewiesen werden. In Untersuchungen von GROOPE, die sich mit der Rostschutzwirkung von Chromaten gegenüber Eisen befassen, wird allerdings dargelegt, daß der vielfach als

Inhibitorwirkung beschriebene Schutzzumfang der Chromate dennoch auf die Ausbildung von Chromatdeckschichten beruht, die aber so dünn sind, daß sie mit üblichen Mitteln nicht nachzuweisen sind. Ähnliche Vorgänge sind auch beim Zink möglich.

Unter einem anderen Blickwinkel wurde dem Einfluß des Chromates bei der Calciumzinkatbildung nachgegangen, indem 3 Lösungen, in denen die Bleche 3 Monate gelagert hatten, spurenanalytisch mit Hilfe der Atomabsorptionsanalyse auf ihren Zinkgehalt untersucht wurden. Es ergaben sich folgende Werte:

Chromgehalt % Cr	Zinkgehalt ppm Zn
0	1,5
0,0001	1,3
1,0	0,6

Die Untersuchungen bestätigen zunächst, daß die Zinkverbindungen nicht völlig unlöslich sind, gleichzeitig ist der Einfluß des Chromates auf die Löslichkeit der Zinkverbindungen zu erkennen. Da für die Ausbildung des Calciumhydroxozinkates Zwischenschritte in wäßriger Phase anzunehmen sind, kann die Herabsetzung des Löslichkeitsproduktes der Zinkverbindungen durch Chromate zu einer Erklärung für die Behinderung der Zinkatbildung durch Chromate dienen.

### 3.6.1 Vorkommen und Verhalten von Chromaten im Zement

Die Feststellung, daß Chromate die Calciumzinkatbildung an Zinkschichten in Calciumhydroxidlösungen entscheidend beeinflussen, führt zu der Frage, ob nicht der natürliche Chromatgehalt der Zemente bereits im Beton die Zinkatbildung an verzinkter Bewehrung verhindert. Nach Angaben von PISTERS beträgt der Gesamtchromgehalt der deutschen Zemente zwischen 0,002 und 0,01 % Cr. Der überwiegende Teil des Chroms liegt dabei in unlöslicher Form vor. Nur etwa 20 % des Gesamtchroms sind in Form des 6-wertigen Chromates löslich. Nur dieser lösliche Anteil, der entsprechend 0,0001 - 0,003 % Cr ausmacht, ist hier von Bedeutung. Geht man davon aus, daß bei

der Betonherstellung die Wassermenge etwa 50 % der Zementmenge beträgt, ergibt sich damit für die Chromatlösung, auf die es hier ankommt, ein Gehalt an löslichem Chrom von 0,0002 - 0,006 % Cr. Damit sind die Grenzen, die die Calciumhydroxozinkatbildung verhindern, bereits überschritten.

Leider bleibt der Chromatgehalt im Zement während der Hydratation nicht konstant. Nach Angaben von PISTERS ist der gesamte lösliche Chromatgehalt bereits 24 Stunden nach dem Anmachen verschwunden. Dieser Befund konnte durch eigene Untersuchungen nicht bestätigt werden. Aus zwei Zementen (A 0,00078 % Cr, B 0,00075 % Cr) wurden mit WZ 0,4 Probekörper ohne Zuschlagstoffe hergestellt. Nach zwöckiger Erhärtung wurde der lösliche Chromatgehalt bestimmt zu A = 0,00011 % Cr, B = 0,00013 % Cr. Der Abfall des löslichen Chromatgehaltes ist auffällig, die verbleibende Menge jedoch noch von deutlichem Einfluß auf die Calciumzinkatbildung.

Der lösliche Chromatgehalt steht nach Angaben von BRUN in engem Zusammenhang zum löslichen Sulfatgehalt. Der lösliche Sulfatgehalt wird vor der Erhärtung des Zementes überwiegend im Ettringit gebunden. Im weiteren Verlaufe der Hydratation ist der Ettringit jedoch nicht beständig. Nach einer Privatmitteilung von H. EYCK liegt im vollständig hydratisierten Zement kein Ettringit mehr vor. Offenbar ist damit der Sulfatgehalt im Zement Veränderungen unterworfen, die sich auch auf den löslichen Chromatgehalt auswirken. Eine Entfernung des Chromats im Zement kann nur durch Einwirkung reduzierender Stoffe wie Sulfid oder Eisen-II-Ionen erfolgen, die Chromate in unlösliche Chrom-III-Verbindungen überführen. Die Veränderungen des löslichen Chromatgehaltes durch Einflüsse des Sulfates, die in ähnlicher Art auch durch andere Salze erfolgen können, sind daher in erster Linie als Adsorptions- und Desorptionsvorgänge am Zementgel anzusehen. Die Frage, inwieweit unter diesen Verhältnissen der natürliche Chromatgehalt der Zemente als ausreichender Sicherheitsfaktor gegen die Calciumhydroxozinkatbildung anzusehen ist, bedarf weiterer Untersuchungen.

#### 4. Verhalten verzinkter Stähle im Beton

Nachdem durch grundlegende Untersuchungen das Verhalten des Zinks gegenüber Calciumhydroxid geklärt war, wurden die Versuche auf einbetonierte verzinkte Bleche ausgedehnt. Hierzu dienten feuerverzinkte Bleche  $15 \times 3 \text{ cm}^2$ , teilweise mit zusätzlicher werkmäßiger Oberflächenbehandlung durch Chromatieren und Phosphatieren, die in Betonwürfel  $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$  einbetoniert wurden. Im Alter von 1 und 7 Tagen wurden die Bleche dem Beton entnommen und Grenzfläche Metall - Beton augenscheinlich und durch Röntgenbeugung untersucht.

##### 4.1 Einfluß der Zementart

Wegen der starken Beeinflussung der Calciumzinkatbildung durch geringe Spuren von Chromaten wurden 3 verschiedene Zementsorten gewählt, deren Chromatgehalt dem niedrigsten, einem durchschnittlichen und dem höchsten Wert der in der BRD produzierten Zemente entspricht. Die Chromatgehalte der verwendeten Zemente sind in der folgenden Tabelle 3 angegeben.

T a b e l l e 3

Chromatgehalt der verwendeten Zemente

Probe	Zementart	Chromatgehalt % Cr
A	PZ 275 weiß	0,00013
B	PZ 275	0,00054
C	PZ 275	0,0033

Zusätzlich wurde dem Zement A Chromat als Kaliumchromat im Anmachwasser gelöst in Mengen von 0,001, 0,01 und 0,1 % Cr des Zementgewichtes bei der Herstellung der Betonprobekörper zugeführt.

Weiterhin wurden Betonprobekörper mit Tonerdezement hergestellt. Da dieser Zement bei der Hydratation kein Calciumhydroxid bildet, war eine Calciumzinkalbildung nicht zu erwarten.

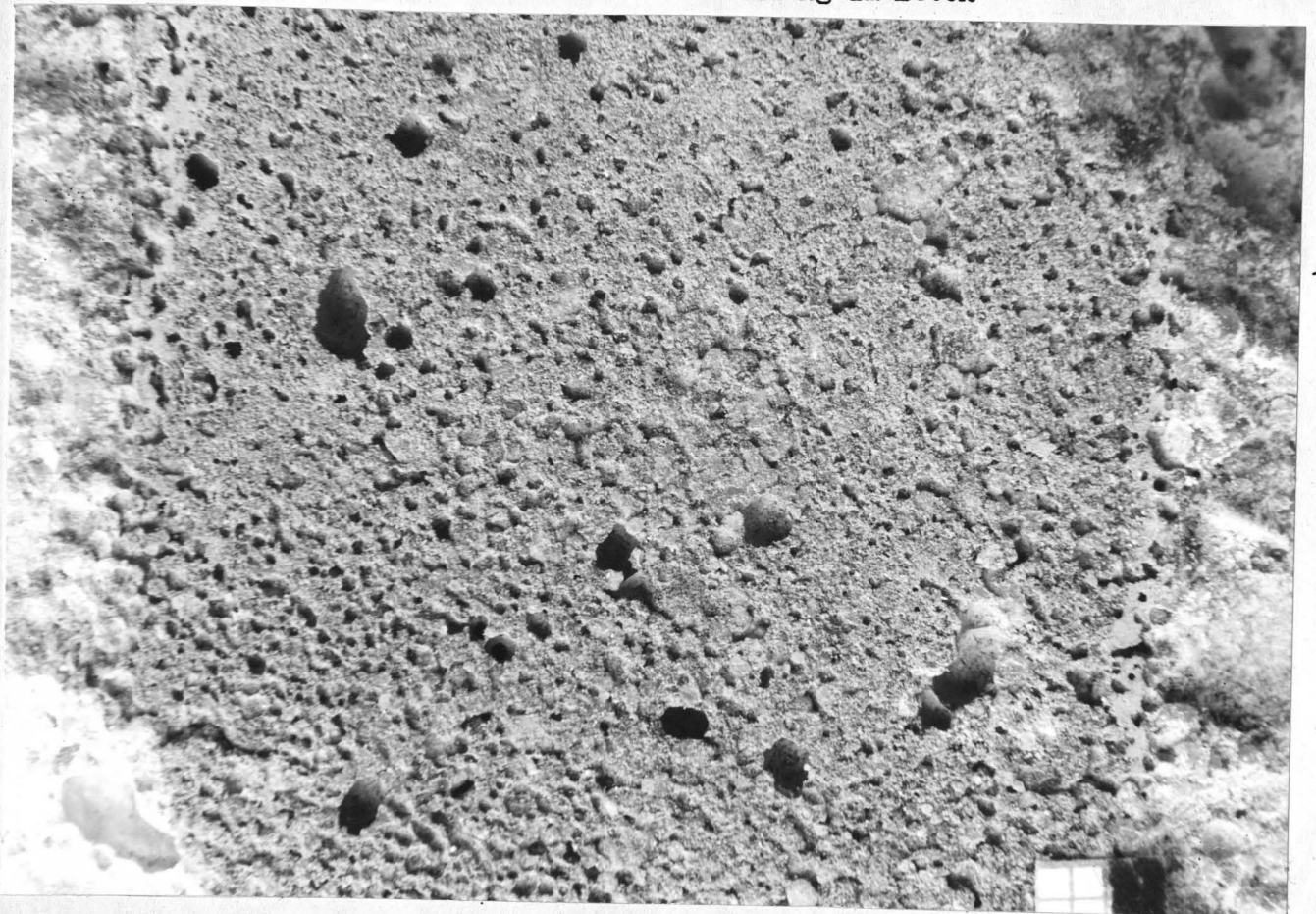
#### 4.2 Versuchsergebnisse

Die augenscheinliche Beurteilung der Proben im Alter von 1 und 7 Tagen ergab folgenden Befund:

An der Grenzfläche Zink - Beton hatten sich teilweise chemische Reaktionen abgespielt, die an einer Porenbildung im Beton durch Wasserstoffentwicklung sowie durch Überziehen des Zinkblechs mit Reaktionsprodukten, gleichzeitig aber auch durch Anhaften von Mörtelbestandteilen am Metall, zu erkennen waren. Das Ausmaß der Reaktion war deutlich vom Chromatgehalt der Proben abhängig. Die augenscheinlich stärkste Reaktion war bei Zement A (0,00013 % Cr) zu verzeichnen. Bereits eine Zugabe von 0,001 % Cr ergab augenscheinlich eine weitgehende Einschränkung der Reaktion (vergl. Abb. 7 - 10.)



**Abb. 7** Zement A Probekörper nach dem Aufspalten im Alter von 1 Tag  
deutlich sichtbare Porenbildung im Beton



**Abb. 8** Detail aus Abb. 7





Abb. 9 Zement A mit Chromatzusatz 0,001 % Cr des Zementgewichtes  
Probekörper nach dem Aufspalten im Alter von 1 Tag  
Porenbildung deutlich vermindert

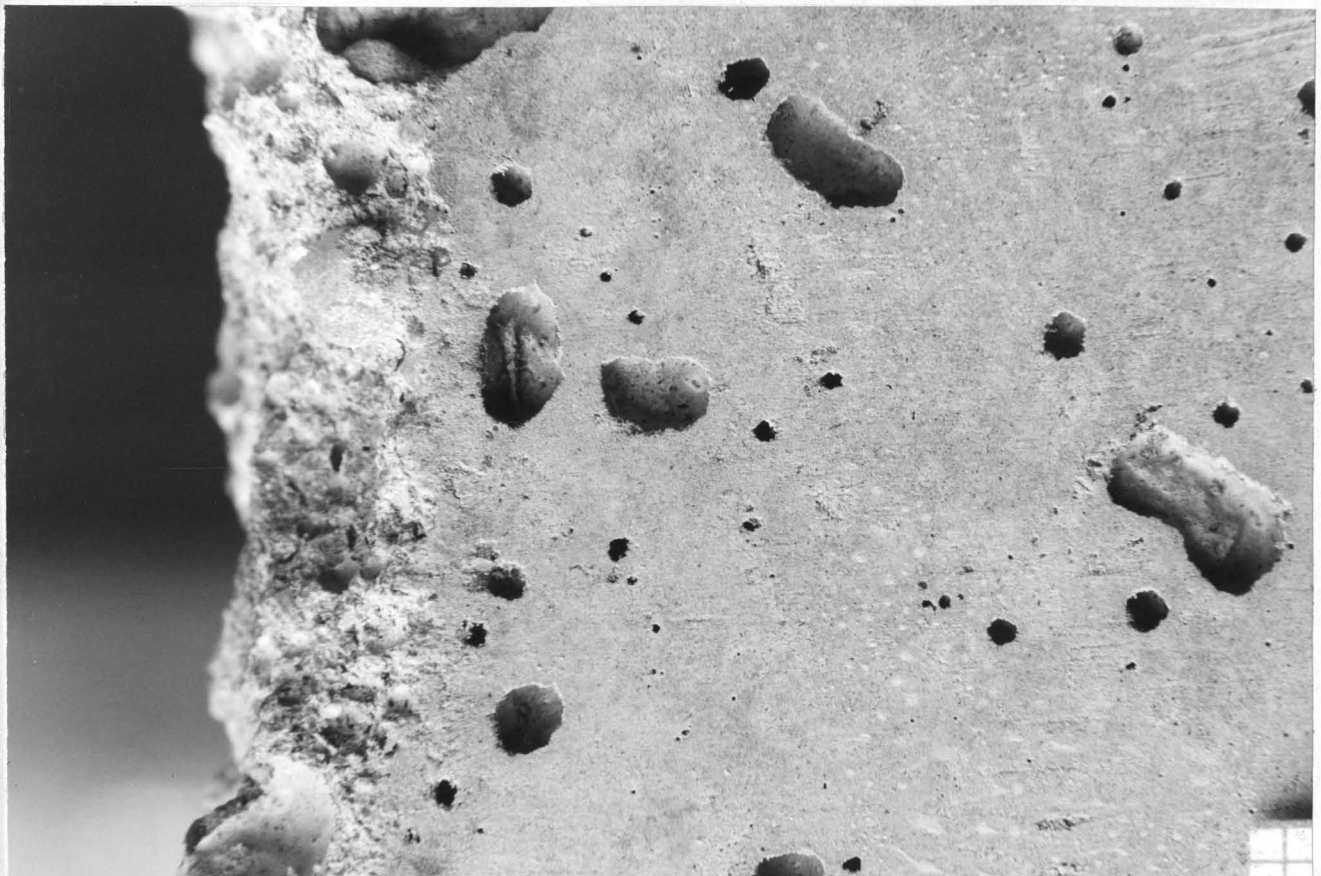


Abb. 10 Detail aus Abb. 9



Bei Tonerdezement war weder im Beton noch an der Metalloberfläche eine Reaktion zu erkennen.

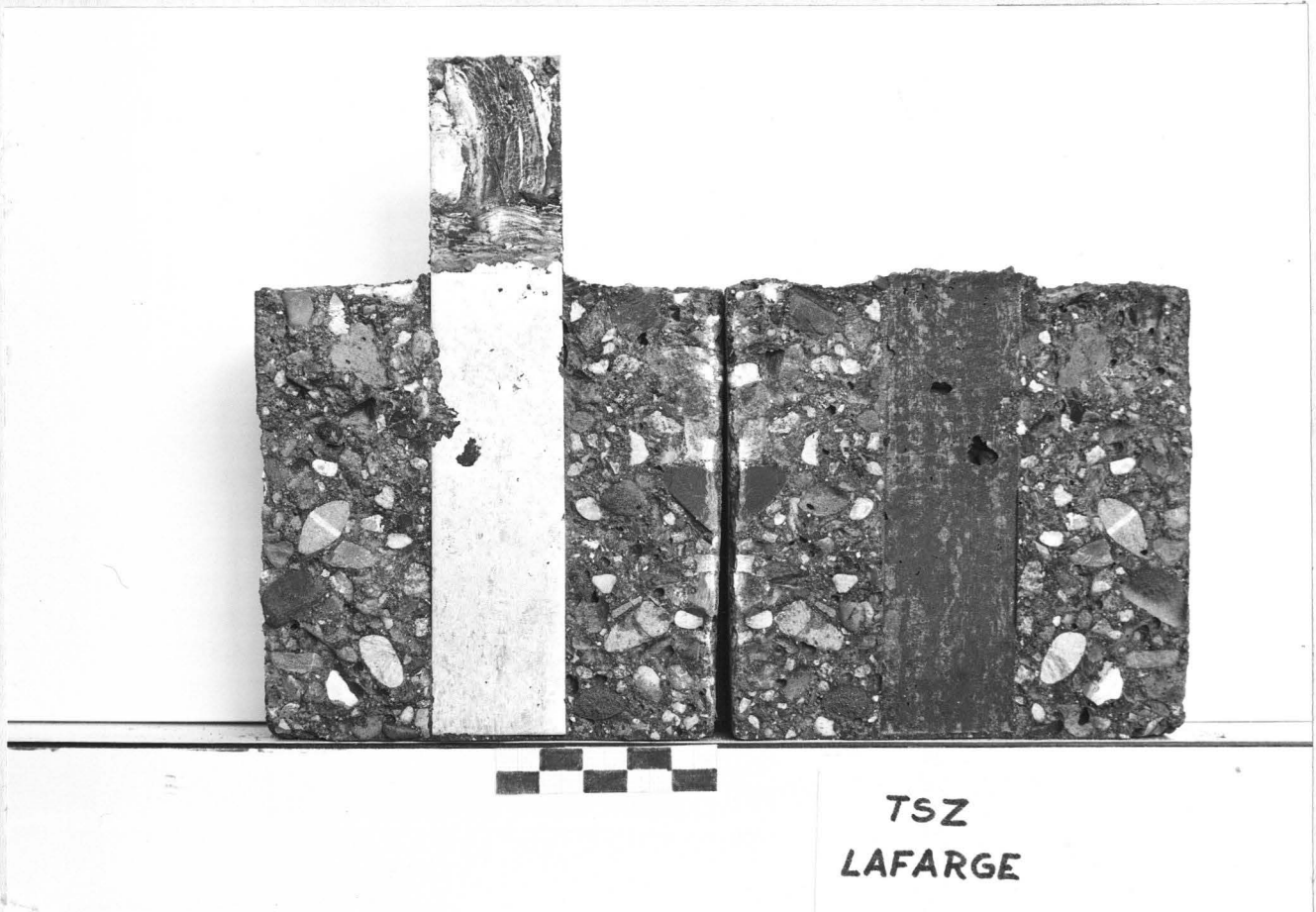


Abb. 11 Tonerdezement  
Probekörper nach dem Aufspalten im Alter von 1 Tag

Eine deutlichere Aussage als die augenscheinliche Beurteilung gestattet die röntgenographische Untersuchung der Grenzflächen. Die Ergebnisse sind gemeinsam mit den augenscheinlichen Befunden in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4 siehe Blatt 23

T a b e l l e

Probe	Probealter 1 Tag				Probealter 7 Tage			
	Calciumhydroxozinkat	Calciumhydroxid	anhaftender Mörtel	Porenentwicklung	Calciumhydroxozinkat	Calciumhydroxid	anhaftender Mörtel	Porenentwicklung
Zement A 0,00013 % Cr	deutlich vorhanden	Spuren	deutlich vorhanden	deutlich vorhanden	deutlich vorhanden	Spuren	deutlich vorhanden	deutlich vorhanden
Zement B 0,00054 % Cr	deutlich vorhanden	Spuren	deutlich vorhanden	Spuren	deutlich vorhanden	Spuren	deutlich vorhanden	Spuren
Zement C 0,0033 % Cr	deutlich vorhanden	Spuren	Spuren	nicht vorhanden	deutlich vorhanden	Spuren	Spuren	Spuren
Zement A + 0,001 % Cr	deutlich vorhanden	Spuren	Spuren	nicht vorhanden	deutlich vorhanden	nicht vorhanden	Spuren	nicht vorhanden
Zement A + 0,01 % Cr	deutlich vorhanden	nicht vorhanden	Spuren	nicht vorhanden	deutlich vorhanden	deutlich vorhanden	Spuren	nicht vorhanden
Zement A + 0,1 % Cr	nicht vorhanden	deutlich vorhanden	Spuren	nicht vorhanden	Spuren	deutlich vorhanden	Spuren	nicht vorhanden
Tonerdezement	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden
Zement A - chrom. Zinkblech	Spuren	deutlich vorhanden	deutlich vorhanden	Spuren	deutlich vorhanden	deutlich vorhanden	deutlich vorhanden	Spuren
Zement A - phosph. Zinkblech	nicht vorhanden	Spuren	deutlich vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	Spuren	deutlich vorhanden	nicht vorhanden

Die wesentlichen Untersuchungsergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Bei Portlandzementen sind sichtbare Poren infolge Wasserstoffentwicklung im Verlauf der Zinkatbildung bei erhöhtem Chromatgehalt nicht mehr zu erkennen. Dennoch ist röntgenographisch die Bildung von Calciumhydroxozinkat nachzuweisen. Die Zinkatbildung war im Probealter von 7 Tagen nur bei Beton mit Tonerdezement und bei phosphatierten Zinkblechen völlig unterblieben. Bei einer Chromatzugabe von 0,1 % Cr des Zementgewichtes war nur spurenweise Zinkatbildung festzustellen.

Es ist weiterhin auffällig, daß der Gehalt an Calciumhydroxid an der Grenzfläche in Beziehung zur Bildung von Calciumhydroxozinkat steht. Abgesehen vom Tonerdezement, bei dem beide Verbindungen nicht auftreten, ist bei Proben mit geringem Chromatgehalt und starker Zinkatbildung Calciumhydroxid an der Grenzfläche Metall - Beton nur spurenweise festzustellen, offenbar, weil es weitgehend mit Zink reagiert hat. Im umgekehrten Fall ist bei Probe Zement A + 0,1 % Cr zwar ein deutliches Angebot von Calciumhydroxid vorhanden, die Zinkatbildung bleibt aber aus oder tritt nur spurenweise auf, weil die hohe Chromatkonzentration den Reaktionsablauf behindert.

Über das Verhalten verzinkter Bleche im Beton während längerer Zeiträume liegen noch keine ausführlichen Versuchsergebnisse vor. Zinkbleche, die in Beton aus Portlandzement eingebettet waren, zeigten nach 28 Tagen und 6 Monaten keine Veränderungen gegenüber dem Zustand im Alter von 7 Tagen. Bei den gleichen Proben war durch Zugabe von 1 % Cr als Kaliumchromat bezogen auf das Zementgewicht die Zinkatbildung nach 28 Tagen und 6 Monaten vollständig verhindert worden.

#### 4.3 Schutzwirkung des Zinks gegenüber chloridhaltigem Beton

In der Literatur ist auf Grund elektrochemischer Versuche wiederholt auf die Korrosionsschutzwirkung von Zinküberzügen auf Stahl gegenüber Chloriden hingewiesen worden. Entsprechende Erfahrungen aus der Praxis liegen nicht in gleichem Umfang vor. Es kann hier jedoch über einen Fall aus der Praxis berichtet werden, bei dem

chloridhaltiger Beton auf verzinktes Stahlblech eingewirkt hat und zu Korrosionsschäden führte. Es handelte sich nicht um Bauteile im eigentlichen Sinne, sondern um Zaunpfähle, die aus feuerverzinkten Stahlprofilen mit dreieckigem Querschnitt hergestellt waren. Innen waren die Pfähle mit Beton ausgefüllt und außen mit thermoplastischem Kunststoff im Wirbelsinterverfahren beschichtet worden. Einen Querschnitt durch einen derartigen Pfahl zeigt Abb. 12.

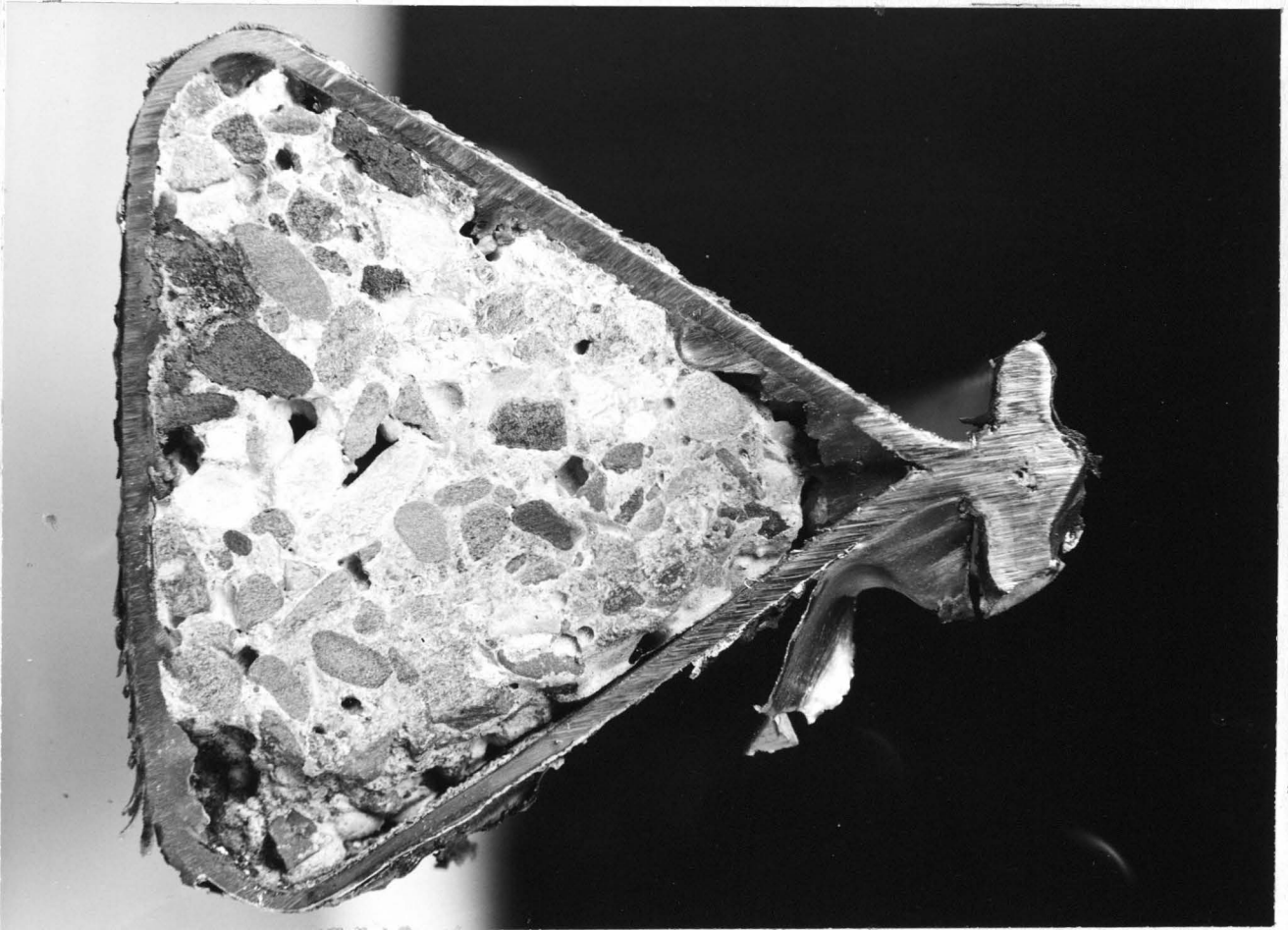


Abb. 12 Querschnitt durch einen Zaunpfahl aus verzinktem Stahlblech  
mit Betonfüllung  
Korrosionserscheinungen am unteren Bildrand

Die Zaunpfähle zeigten an der Oberfläche typische Lochfraßkorrosion. Die Kunststoffbeschichtung wurde durch Korrosionsprodukte abgehoben. Es lagen rostbraune und weiße Korrosionsprodukte vor, die sich teilweise bei Luftzutritt schmutzigrün und schließlich braun verfärbten. Die Korrosionserscheinungen hatten ihren Ausgang im Innern des Rohres. Vergleiche Abb. 13 und 14.



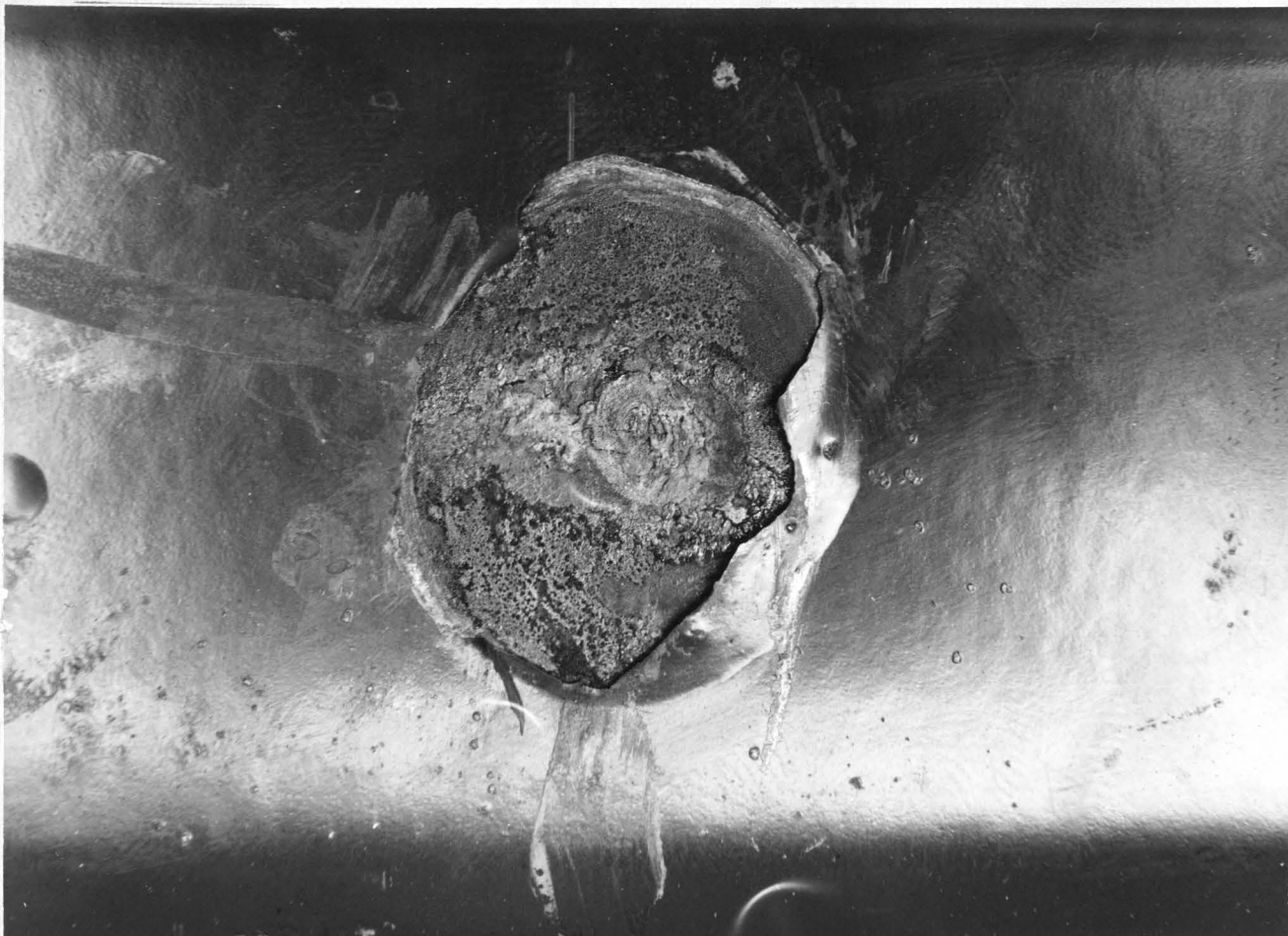


Abb. 13 Ablösen der Kunststoffbeschichtung, Lochfraßkorrosion



Abb. 14 Lochfraßkorrosion, braune und weiße Korrosionsprodukte

Eine röntgenographische Untersuchung der Korrosionsprodukte ergab im Innern des Hohlprofils im wesentlichen Eisenoxid ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ). Die äußeren Korrosionsprodukte bestanden zur Hauptsache aus Eisenchlorid ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) und basischem Zinkchlorid ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ ).

Erscheinungsbild und Art der Korrosionsprodukte lassen deutlich Korrosion infolge Chlorideinwirkung erkennen. Eine Untersuchung des Betons im Inneren des Profils ergab einen Chloridgehalt von etwa 2 % des Zementgewichtes. In neueren Untersuchungen von RICHARTZ wird ein Grenzwert von 0,4 % Cl bezogen auf das Zementgewicht unter den gewählten Versuchsbedingungen noch als nicht korrosionsfördernd erkannt. Gegenüber der im vorliegenden Fall ca. 5-fach höheren Chloridmenge erweist sich auch feuerverzinkter Stahl als unbeständig.

## 5. Schlußbetrachtungen

Die Tatsache, daß Zinkmetall mit Calciumhydroxid lebhaft unter Wasserstoffentwicklung reagiert, wobei das als Reaktionsprodukt entstehende Calciumhydroxozinkat die Betonerhärtung verzögert, ist für die Anwendung verzinkter Betonstähle in der Praxis von erheblicher Bedeutung. Zunächst ist die Frage zu prüfen, wie der Verbund zwischen verzinkter Bewehrung und Beton durch die Zinkatbildung beeinflusst wird. Zwar ist dieses Problem mehrfach untersucht worden, jedoch sind die veröffentlichten Ergebnisse widersprüchlich. Für die Frage des Verbundes sind nicht nur die chemische Wechselwirkung an der Grenzfläche, die damit verbundene Aufrauung des Metalls und die Gefügeveränderung im erhärteten Zementstein maßgebend, ebenso ist die rein mechanische Auflockerung des Betons in der Grenzschicht durch den entwickelten Wasserstoff zu berücksichtigen. Die Grenzzone nimmt teilweise, besonders bei Zementen mit geringem Chromatgehalt, die Beschaffenheit eines Gasbetons an. Die Wasserstoffentwicklung kann nicht nur eine mechanische Beeinträchtigung des Verbundes verursachen, sie schließt auch die Gefahr der Wasserstoffversprödung bei Spannstählen ein.

Die Verzögerung der Zement erhärtung durch Calciumhydroxozinkat ist unter Umständen bei der Anwendung verzinkter Bewehrungen zu berücksichtigen, wenn es sich um Bauweisen handelt, die auf unmittelbaren Verbund angewiesen sind. Da die verzögernde Wirkung auf einer Umsetzung des Calciumhydroxozinkats mit Hydratationsprodukten des Alits beruht, wäre es denkbar, daß die in Calciumhydroxidlösungen festgestellte passivierende Wirkung des Zinkats im Beton durch fortgesetzte Auflösung aufgehoben wird. Die bisherigen Versuchsergebnisse bestätigen diese Annahme jedoch nicht.

Wie in einem Praxisfall festgestellt wurde, darf die Schutzwirkung üblicher Zinkdeckschichten gegenüber chloridhaltigen Betonen nicht zu hoch angesetzt werden.

Soweit die Reaktion zwischen Zink und Calciumhydroxid im erhärteten Beton bei der Verwendung verzinkter Bewehrungen zu Störungen Anlaß geben kann, kann diese Reaktion nach unseren bisherigen Kenntnissen am wirksamsten durch erhöhte Chromatgehalte im Beton verhindert werden.

## 6. Schrifttum

BERTRAND

Comtes rendus de l'académie des sciences 115, 939, 1028, (1892)

BERZELIUS

Traité de Chimie II, 612, (1846)

BIRD, C.E.

Bond of Galvanized Steel Reinforcements in Concrete Nature (London)  
194, No. 4830, p 798, (1962)

BRESLER, B., CORNET, I.

Galvanized Reinforcement in Concrete  
Report Seventh Congress of the international Association for Bridge  
and Structural Engineers, Rio de Janeiro, 1964

BREUNING, H.

Diplomarbeit Karlsruhe (1955)

BRODBECK, H.

Über die Haftfestigkeit von verzinkten und schwarzen Rundeisen in Beton  
Schweizerische Bauzeitung 18, 256 - 257 (1954)

BRUN, R.M.

Contribution à l'étude des chromates du ciment.  
Nouvelle de technique pour le test épicutané au ciment  
Dermatologica 129, 79 - 88, (1964)

CENTRE EXPÉRIMENTAL DE RECHERCHES ET D'ÉTUDES DU BÂTIMENT ET DES  
TRAVAUX PUBLICS (PARIS)

Essais comparatifs entre acier zingué et acier ordinaire Proceedings  
19, 16 - 21, (1959)



GROOPE, V.A.

Untersuchungen über Chromate als Rostschutzmittel  
Dissertation T.U. Berlin (1961)

GUKILD, I., HOFISOY, A.

Varmforsinket Armeringsstål  
Teknisk Ukeblad (Oslo) 2, 37 - 43, (1965)

HEISE, G.W., SCHUMACHER, E.A.

An air-depolarized primary cell with caustic alkali electrolyte  
Transactions of the Elektrochemical society 62, 1, (1932)

HOFISOY, A., KUKILD, I.

Bond Studies on Hot Dip Galvanized Reinforcement in Concrete  
A.C.I. Journal, 66, 174 - 184, (1969)

KOENNE, W.

Erstarrungsvermögen durch Metalloxide  
Zement Kalk Gips 14, 158, (1961)

LIEBER, W., GÄNZLER, H.

Metallkorrosion durch Zementmörtel  
Beton 12, 108 - 109, (1962)

LIEBER, W.

Einfluß von Zink auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzementen  
Zement Kalk Gips 56, 91 - 95, (1965)

LIEBER, W.

Einbau von Zink in Calciumsilikathydrate  
Zement Kalk Gips 60, 161 - 164, (1969)

DBP Nr. 1 196 627  
7.4.1966

DBP Nr. 1 217 833  
26.6.1969

PISTERS, H.

Chrom im Zement und Chromatekzem  
Zement Kalk Gips 19, 467 - 472, (1966)

RÂY, P.R., BOSE, M.K.

Mikrochemie 17, 11, (1935)

RICHARTZ, W.

Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhärtung  
Zement Kalk Gips 22, 447 - 456, (1969)

ROBINSON, K.E.

The Bond Strenght of Galvanized Reinforcement  
Technical Report TRA 220  
Cement and Concrete Association, London, (1956)

ROETHELLI, B.E., COX, G.L., LITTREAL, W.B.

Metal and Alloys 3, 73, (1932)

SCHMEER, F.

Versuche über den Gleitwiderstand verzinkten Eisens in Beton  
Deutscher Ausschuß für Eisenbeton, Berlin, Heft 20, S 30 - 45, (1920)

SCHOLDER, R., WEBER, H.

Das amphotere Verhalten von Metallhydroxiden. II. Über Zinkate  
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 215, 355 - 368, (1933)

SCHWICK, W., DIEHL, R., CARPENTIER, C.-D.

Corrosion of Zinc in Concrete  
Nature, Vol. 229, No. 6, 184, (1971)

SLATER, W.A., RICHARD, F.E., SCOFIELD, G.G.

Tests of Bond Resistance Between Concrete and Steel  
Technical Paper No. 173, National Bureau of Standards, pp. 9 - 33, (1920)

WIEDERHOLT, W., SONNTAG, J.

Korrosion von Metallen im Bauwesen  
Berichte aus der Bauforschung Heft 44 (1965)  
Verlag W. Ernst u. Sohn, Berlin

U.S.A.-Patent 3053 674

28. Jan. 1975